

JAPAN

4
File Citation
Please
VERIFY, 001

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-200224

(43) 公開日 平成6年(1994)7月19日

(51) Int.Cl. ¹	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 133/00	J D E	7921-4 J		
C 0 8 F 220/58	M N G	7242-4 J		
¶ A 6 1 K 9/70	3 2 5	9165-4 C		

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21) 出願番号	特願平4-358661	(71) 出願人	000003953 日東化学工業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目5番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)12月28日	(72) 発明者	関 進 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 日 東化学工業株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 高粘着性ハイドロゲル組成物

(57) 【要約】

【構成】 20~60重量部の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩と0.03~0.08重量部の架橋性モノマーを、20~60重量部の多価アルコールおよび10~50重量部の水性媒体中、pH 5.5以上で紫外線照射することにより共重合させて得られる高粘着性ハイドロゲル組成物。

【効果】 本発明によれば、高い粘着力を有し、且つ残存モノマーの少ないハイドロゲル組成物を効率よく製造、提供することができる。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】20～60重量部の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩と0.03～0.08重量部の架橋性モノマーを、20～60重量部の多価アルコールおよび10～50重量部の水性媒体中、pH 5.5以上で紫外線照射することにより共重合させて得られる高粘着性ハイドロゲル組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高い粘着性を有するハイドロゲル組成物に関する。ハイドロゲルは、基本的に水と親和性の高いイオン性基を有するポリマーで、一般にポリマー分子相互間に架橋構造をもっており、土木・建築分野、農園芸分野、食品分野、医療分野、化粧分野、電気分野、その他に広範な適用場面がある極めて有用な物質である。

【0002】

【従来の技術】これら適用場面は、それぞれハイドロゲルの種々の特性、すなわち、吸水性、保水性、膨潤性、柔軟性、粘着性、導電性等を巧みに利用したことに基づいている。これら特性は互いに相關するが、粘着性は、例えば、医療分野におけるパップ剤用基剤、生体電極等の電気導電性基材などへの適用において特に考慮されるべき特性である。

【0003】粘着性はハイドロゲルの主要な特性の一つであり、ハイドロゲルにより高い粘着性を付与することは、上記パップ剤用基剤、生体電極等の電気導電性基材の実用化において極めて重要である。同時に、ハイドロゲルを皮膚に付着させて使用する場合にはハイドロゲル中に残存するモノマーは安全性の面からできるだけ少ないことが要求される。

【0004】しかしながら、十分な粘着性を有し、且つ残存モノマーが少ない2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を使用したハイドロゲル組成物は未だ提案されていない。僅かに、20～60重量%の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸および/またはその塩、10～40重量%の多価アルコール、10～50重量%の水、0.1～5重量%の架橋剤を必須成分とする生体電極用組成物（特公昭63-59334号参照）が挙げられるが、この組成物は一応の粘着力は有するものの、実際に製造する場合は60～100℃に加熱し架橋重合させるために重合に2時間以上を必要とする上、残存モノマーが多い等の点でさらに改良が要求される。その他、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸架橋体を得る方法として、重合開始剤として1000ppm/液程度の過硫酸アンモニウムを添加し、55～60℃、20分間加熱し重合を完結させる方法（特開昭51-1909号公報参照）が提案されているが、この場合には重合開始剤添加直後から重合が始まるために、シートなどに成型する場合には作業に時間的制約を生じ作業時間の確保が困難となり、工業

的な製造方法としては不適であると云わざるを得ない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これら従来法の問題点を解決し、高い粘着性を有し、且つ残存モノマーが少ないハイドロゲル組成物を効率よく製造、提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決すべく種々検討した結果、紫外線照射が該課題解決に対し極めて有効であることを見出し、この知見に基づきなされたものである。

【0007】なお、本発明に到る過程において、紫外線照射は、前述の特公昭63-59334号公報記載の組成物に対しては重合後の組成物の表面が平滑になり粘着力が極端に低下してしまい、その効果を得ることができなかつた。この時点において、重合時間が加熱重合法に比べて極端に短い紫外線照射による重合法は、粘着性を有するハイドロゲルを得る方法としては不適であるかと思われた。ところが、意外にも、該従来法の加熱重合法において添加する架橋剤量 0.1～5重量%が必須であるとしていたものを、紫外線照射による重合法においては架橋剤量を 0.1重量%に満たない極めて低濃度にすることで、従来法に比べて高い粘着力が発現し、且つ残存モノマー量が従来法に比べて約 1/6 と大幅に減少でき、しかも短時間に効率よく高粘着性ハイドロゲル組成物が得られることを見い出し本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、20～60重量部の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩と0.03～0.08重量部の架橋性モノマーを、20～60重量部の多価アルコールおよび10～50重量部の水性媒体中、pH 5.5以上で紫外線照射することにより共重合させて得られる高粘着性ハイドロゲル組成物、を要旨とするものである。

【0009】本発明においては、20～60重量部の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と0.03～0.08重量部の架橋性モノマーにより架橋重合体が得られる。2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の使用形態は酸またはその塩であってよい。塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが一般的である。

【0010】本発明において使用される架橋剤としては、少なくとも2個の官能基を有するもので、メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。この内、メチレンビスアクリルアミドが臭気もなく特に好適である。添加量は、0.03～0.08重量部、好ましくは、0.04～0.07重量部の範囲である。0.03重量部未満ではゲル化せず、また0.08重量部を越えると十分な粘着性が得られない。

【0011】本発明では多価アルコールは潤滑剤として

の役割を果たす。適用できる好ましい多価アルコールとしてはグリセリン、プロピレングリコール、ソルビトール、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。多価アルコールは20重量部未満ではハイドロゲルシートは乾燥しやすくなり長時間の使用に耐え難くなり、一方60重量部を超えると過剰になり粘着力をむしろ下げるようになると作用する。

【0012】本発明において使用される水性媒体とは、水が主体である媒体を意味するが水そのものであっても構わない。この水はいかなる種類のものでもよいが、蒸留または脱イオン化またはそれに類似する処理を施すことは好ましい。水性媒体が10重量部未満では、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩を溶解するには不十分であり均質なハイドロゲルシートを得ることができない。また、水性媒体が50重量部を超えると潤滑剤が少なくなるためハイドロゲルは乾燥しやすく長時間の使用には耐え難くなる。

【0013】反応系のpHは、5.5以上、好ましくは5.5~7.5に調整する。5.5未満では2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が自然重合を引き起こし易くなるので危険である。

【0014】本発明における紫外線の照射条件は、波長450nm以下、出力1~1000W/m²、好ましくは10~100W/m²、照射時間1~3600秒、好ましくは60~1800秒の条件で適宜設定すればよい。この際、光開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾイシアルキルエーテル、アンスラキノンなどから選択される1種または2種以上のものが使用される。これら使用量は、通常対液10~500ppmである。

【0015】以下に、本発明の一実施態様を示す。まず、20~60重量部の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩を10~50重量部の水性媒体に完全に溶かし、溶液のpHを5.5~7.5に調整する。この溶液に20~60重量部の多価アルコールを加え攪拌する。さらに、0.03~0.08重量部の架橋性モノマーを加え十分攪拌する。

【0016】次に、反応系から窒素置换、真空脱泡等により酸素を除いた後、型枠に流し込み、紫外線を照射し重合を開始する。真空脱泡は必ずしも必要ではないが、重合率の向上およびシート中の気泡の除去のためには、重合前に真空脱泡することが望ましい。重合中に酸素の影響を除くために、重合物の表面を窒素でシールしてもよく、あるいは酸素バリアー性のフィルムなどで酸素の拡散を防ぐ方法も重合をより完結させるためには有効である。

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、高い粘着力を有し、且つ残存モノマーの少ないハイドロゲル組成物を効率よく製造、提供することができる。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明するなお、ハイドロゲルシートの粘着力の評価は、シートに100gの分銅を押し当ててからひっくり返し、分銅が落下するまでの時間で示した。ゲル強度の目安としては、長さ50mm、幅20mm、厚さ1.5mmのゲル片に12.5gの加重をかけて長さの伸強度が5倍未満のものを良好(○)、5~8倍のものを柔らかいが使用可(△)と判定した。また、残存モノマーの測定はハイドロゲルシートからメタノールで2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を抽出し、高速液体クロマトグラフィー(波長200nm)にて行った。

【0019】実施例1

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のナトリウム塩38gをイオン交換水23.6gに溶解しpH6.0に調整した。これにグリセリン38gを加えたのち架橋性モノマーとしてメチレンビスアクリルアミド0.020~0.10重量部を加え、さらに光開始剤としてベンゾインエチルエーテル対液150ppmを加えてよく混合してから真空脱泡した。この溶液を型枠に流し込み、ポリエステルフィルムでシールしてから室温にて15Wの低圧水銀灯を15分間照射し重合を行った。結果を表-1に示す。

【0020】

表-1

架橋性モノマー (重量部)	粘着力 (秒)	ゲル強度	残存モノマー (%対仕込モノマー)
0.10	1以下	○	0.11
0.080	1	○	0.10
0.065	8	○	0.10
0.048	13	○	0.11
0.032	14	△	0.10
0.020	ゲル化せず		—

【0021】比較例1

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のナトリウム塩 38gをイオン交換水 23.6gに溶解し pH 6.0に調整した。これにグリセリン 38gを加えたのち架橋性モノマーとしてエチレングリコールジメタクリレー*

* ト 0.1~1.0 重量部を加えてよく混合してから真空脱泡した。これを60°C、2時間加熱し重合を行った。結果を表-2に示す。

【0022】

表-2

架橋性モノマー (重量部)	粘着力 (秒)	ゲル強度	残存モノマー (%対仕込モノマー)
1.0	1以下	○	0.59
0.4	1以下	○	0.60
0.15	6	△	0.60
0.1	ゲル化せず		—

【0023】比較例2

架橋性モノマーをメチレンビスアクリルアミドに変えた

以外は比較例1と同様に行った。結果を表-3に示す。

【0024】

表-3

架橋性モノマー (重量部)	粘着力 (秒)	ゲル強度	残存モノマー (%対仕込モノマー)
1.0	脱気中に重合	—	—
0.4	1以下	○	0.58
0.15	3	○	0.60
0.1	10	○	0.59